

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

AB

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2002年11月7日 (07.11.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/088246 A1(51)国際特許分類:
A23L 1/00, A61K 7/00, 47/36

C08L 5/00,

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 杉本 利行 (SUGIMOTO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原商事内 Okayama (JP). 三宅 俊雄 (MIYAKE, Yoshio) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP).

(21)国際出願番号:
PCT/JP02/04165(22)国際出願日:
2002年4月25日 (25.04.2002)(25)国際出願の言語:
日本語(26)国際公開の言語:
日本語(30)優先権データ:
特願2001-129118 2001年4月26日 (26.04.2001) JP
特願2001-309758 2001年10月5日 (05.10.2001) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 Okayama (JP).

(81)指定国(国内): JP, KR, US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: MOLDED OBJECT HAVING HIGH PULLULAN CONTENT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

(54)発明の名称: プルラン高含有成形物とその製造方法並びにその用途

(57) Abstract: A molding having a high pullulan content which has excellent stability to moisture changes, in contrast to conventional high-pullulan-content moldings, which have poor stability to moisture changes; a process for producing the high-pullulan-content molding which comprises incorporating a given amount of α , α -trehalose together with pullulan to thereby enhance stability to moisture changes; and a use of the high-pullulan-content molding obtained by the process.

(57)要約:

本発明は、従来のプルラン高含有成形物が、湿度変化に対する安定性が低かったことに鑑み、湿度変化に対する安定性の優れたプルラン高含有成形物とその製造方法並びに用途を提供することを課題とし、プルラン高含有成形物を製造するに際し、プルランとともに、 α , α -トレハロースを所定量含有させることにより、湿度変化に対する安定性を増強したプルラン高含有成形物、およびその製造方法を確立するとともに、当該製造方法で得られるプルラン高含有成形物の用途を提供することにより、上記課題を解決するものである。

WO 02/088246 A1

明細書

プルラン高含有成形物とその製造方法並びにその用途

5 技術分野

本発明は、湿度変化に対する安定性に優れたプルラン高含有成形物とその製造方法並びに用途に関し、詳細には、プルランを高含有し、少なくとも α 、 α -トレハロースを所定量含有する、湿度変化に対する安定性に優れたプルラン高含有成形物とその製造方法並びに用途に
10 関する。

背景技術

可食性フィルム、シート、カプセルなどの成形物の原材料として、これまでに、数多くの高分子物質が検討されてきており、例えば、天然高分子物質として、セルロース、澱粉、アミロース、デキストラン、プルラン、カラギーナン、アルギン酸、マンナン、アガロース、ローカストビーンガム、ザンタンガム、キチン、キトサンなどの多糖類およびそれらの化学修飾品、更に、コラーゲン、ゼラチン、カゼイン、ペプチドなどの蛋白質およびそれらの化学修飾品がある。

とりわけ、水溶性の可食性フィルムとしては、古くから澱粉または澱粉由来の多糖類を原料として作られており、代表例として、オブラートがある。しかし、オブラートは保湿性、耐湿性が低く、強度が非常に弱く、脆く、なお且つ、透明性も悪いために、その用途は限られたものであった。これを改善するために、澱粉中に含まれる天然のア

ミロースを分別するか、澱粉を枝切酵素を用いて処理してアミロースに分解したもの、又はアミロース高含有のハイアミローススター^チそのまま用いて作られるアミロースフィルムが提案された。このフィルムはある程度の強度を持ち、柔軟で、酸素を透過せず、耐油性もある。
5 しかし、アミロースフィルムは、透明性が必ずしも良好でなく、水溶性が悪くて温水中でもなかなか完全には溶解しない。更に、アミロースフィルムは、保湿性、耐湿性が低く、外気の湿度による影響を受けやすく、吸湿して付着性を引き起こしたり、保存中にアミロースの老化が進行したり、乾燥して非常に脆弱となるなどの欠点があり、
10 実用化までは至っていない。

一方、澱粉フィルムやアミロースフィルムの欠点を改善するために、近年、オーレオバシディウム プルランス (*Aureobasidium pululans*) の產生する水溶性の天然多糖プルランを用いて作られ、プルラン高含有成形物の一つである、プルランフィルムがある。プルランフィルムは、「天然高分子の最新利用技術」、145乃至155頁、(株)シーエムシー発行(昭和57年)に開示されているように、無色透明、無味無臭であり、澱粉フィルム、アミロースフィルムに比べて水溶性があり、光沢と透明性に優れている。また、プルランフィルムは印刷特性に優れ、更に、プルランは体内で
20 消化され難いことから、低カロリー食品としての一面も持っている。

一方、カプセルは、プルランを使用して製造出来るものの、これまで利用されてきたのはゼラチンを主原料とするものである。しかし、近年、例えば、家畜の感染症である狂牛病や口蹄疫などによる汚染の懸念から、ゼラチンなどの動物由来成分の使用が避けられる傾向にあり、プルランを主原料として製造されたカプセルの提供が求められている。
25

プルラン高含有成形物は、以上述べてきたような非常に有用な特徴があるものの、湿度変化の影響を受けやすいという、重大な欠点を持っていた。即ち、低湿度環境下においては、成形物から水分を放出し易く、それに伴って弾性が低下する。これを解消するために、従来、
5 グリセリン、糖アルコールなどが可塑剤として用いられてきたもの、逆に高湿度環境下においては、成形物が吸湿しやすくなり、一般に付着現象などを生じるとの不都合があった。

発明の開示

10 本発明は、従来の製造技術を用いて作られるプルラン高含有成形物は、湿度変化に対する安定性が低く、成形物の取扱い時や、成形物を原材料として利用する二次加工品の製造時の厳密な湿度調節の必要性など、製品を取り扱う上で、種々の困難を伴うといった欠点を解消し、湿度変化に対する安定性に優れたフィルム、シート、カプセルなどのプルラン高含有成形物を確立することを第一の課題とし、湿度変化に対する安定性に優れたプルラン高含有成形物の製造方法を提供することを第二の課題とし、当該製造方法を用いて調製した成形物の用途を提供することを第三の課題とするものである。
15

本発明者らは、上記課題を解決する目的で、各種糖質の利用に着目し、銳意研究を続けてきた。その結果、 α 、 α -トレハロースを含有させることにより、意外にも、プルラン高含有成形物に湿度変化に対する安定性を付与できることを新たに見出し、新規なプルラン高含有成形物を確立するとともに、新規なプルラン高含有成形物の製造方法並びにその用途を確立して本発明を完成するに至った。

発明を実施するための最良の形態

本発明でいう湿度変化に対する安定性に優れた性質とは、プルラン高含有成形物を相対湿度が低い条件下または高い条件下においても、プルラン高含有成形物からの放湿や吸湿が少ないかまたは多少あっても、形状、性状などを安定に保つ性質を意味する。保存中の成形物が、低湿度条件下での乾燥による外観形状の変化やひび割れなどの発生がなく、かつ、脆弱とならず、又は、高湿度条件下での吸湿による外観形状の変化や表面が粘質となるなどの性状の変化、成形物同士や保存容器などへの付着などの変化がないことをいう。

10 プルランは、オーレオバシディウム プルランスを澱粉分解物などを炭素源として用いて培養したとき、菌体外に産生される天然多糖であり、本発明のプルラン高含有成形物の製造に使用するプルランの分子量としては、通常、2万乃至400万の範囲、望ましくは、5万乃至200万の範囲のものが好適である。分子量2万未満の低分子プル
15 ランは、水溶液の流動性が大きくて成形し難く、400万を越える高分子のプルランは粘度が高すぎて、高濃度の水溶液にすることが難しく、且つ、成形時の作業性も悪くなる。

20 プルランの入手できる市販品としては、例えば、株式会社林原商事より販売されている、平均分子量10万のもの（商品名『プルランP F-10』）と平均分子量20万のもの（商品名『プルランP F-20』、『プルランP I-20』）があり、これらはいずれも本発明で使用することができる。更に、必要に応じて、プルランの一部を化学修飾して得られる各種誘導体を用いることも随意である。また、 α ,
25 α -トレハロースを適量含有するプルランを用いることも随意である。

α , α -トレハロースとは、グルコースが2個、 α , $\alpha-1$, 1で

結合した非還元性で、砂糖の45%の甘味を持つ非常に安定な糖質であり、プルラン水溶液と相溶性を有する。本発明で用いる α , α -トレハロースの由来は問わない。例えば、特開平7-246097号公報に記載されている酵母から抽出して得られる α , α -トレハロース
5 、特開昭58-216695号公報に記載されているマルトースからホスホリラーゼを用いて得られる α , α -トレハロース、特開平7-170977号公報、特開平7-213283号公報などに記載されている澱粉から酵素糖化法を用いて得られる α , α -トレハロースなど、各種 α , α -トレハロースを適宜採用できる。

10 α , α -トレハロースをプルラン高含有成形物の製造用水溶液に含有させる場合には、 α , α -トレハロースの粉末品又は液状品のいずれも使用できる。例えば、粉末品としては高純度含水結晶トレハロース（株式会社林原商事販売、登録商標『トレハ』）が有利に利用できる。

15 プルラン高含有成形物の原材料として、必要に応じて、プルラン以外の高分子物質、機能性物質、調味料、香辛料、着色料、着香料、乳化剤、可塑剤から選ばれる1種又は2種以上を併用することができる。なお、含有させる物質により、溶解性、透明性、蝕感、食感、柔軟性など、製造するプルラン高含有成形物の物性を種々変えることもできる。
20

25 プルラン以外の高分子物質としては、望ましくは、プルラン水溶液と相溶性を有するものを例示でき、例えば、デキストリン、アミロースなどの澱粉またはヒドロキシエチル澱粉などの誘導体、セルロース、アルギン酸、デキストラン、キチン、アガロースなどの天然多糖類またはその誘導体、カゼイン、ゼラチンなどの蛋白質等が好適に用いられる。

天然多糖類とは、動植物あるいは微生物由来のものであって、天然に産するものでも、微生物などを培養して人為的に製造されるものでもよい。また、必要に応じて、プルラン高含有成形物に增量剤または賦形剤として、水に不溶性乃至難溶性のもの、又はプルラン水溶液と相溶性がないものを併用することもできる。この際、乳化剤、分散剤などの添加剤を加えることにより、水和性を高めて使用することも有利に実施できる。

機能性物質としては、例えば、沈痛消炎薬、消炎ステロイド、抗ヒスタミン薬、抗生物質、化学療法薬、生薬、塩化リゾチーム、トラネキサム酸、ソルビン酸、ヒノキチオール、セチルピリジニウム、アルキルグリシン、タンニン、フッ化ナトリウム、感光素などの薬効作用を持つ医薬品、ソルビン酸、プロピオン酸などの保存料、ローヤルゼリー、ポリフェノール、プロポリスエキスなどや、ビタミン、ミネラル、アミノ酸などの強化剤、野菜粉末または抽出物、各種食物繊維、機能性糖質などを例示できる。

調味料としては、例えば、サッカリン、アスパルテーム、ステビオサイド、糖転移ステビア、レバウディオサイド、糖転移レバウディオサイド、グリチルリチン、スクラロースなどの高甘味度甘味料、醤油、味噌、アミノ酸、核酸などの調味料、各種有機酸などの酸味料などを例示できる。

香辛料としては、例えば、オレンジオイル、レモン油、ハッカ油、シナモン油、ユーカリ油、スペアミント油、ペペーミント油、メントールなど、更に、芥子、ワサビ、シソなどの植物体およびそれらの粉末または抽出物などを例示できる。

着色料としては、例えば、食用色素、 β -カロチン、水溶性アナトールなどを例示できる。着香料としては、例えば、アニスアルデヒド、

ケイ皮酸、L-メントール、ラクトン類などを例示できる。乳化剤としては、例えば、各種脂肪酸エステルなどを例示できる。

5 プルラン高含有成形物を食品用途に用いる場合は、その可食性を損なわないために、プルラン以外の原材料として、食品または食品添加物を選択し、また、味覚などに影響を与えないためには、併用する乳化剤、可塑剤などは、それらの添加効果が得られる範囲内で、出来る限り少量用いるのが望ましい。

本発明におけるプルラン高含有とは、プルラン含有量が少なくとも、無水物換算で30w/w%（以下、本明細書では特にことわらない限り、「w/w%」を単に「%」と略記する。）以上、望ましくは、40%以上含むものをいう。プルラン含有量が30%未満の場合は、湿度変化に曝されても、付着性、脆弱性などプルラン含有成形物が持つ特有の性質を期待できなくなることから、 α , α -トレハロースを含有させた場合でも、保湿性、耐湿性などの点において特に顕著な効果は得られない。

20 プルラン高含有成形物としては、プルランを含む水溶液を流延法で成形するか、又は一定の鋳型を用いて成形した成形物、例えば、フィルム、シート又はカプセルなどを例示できる。また、必要に応じて、一旦成形した成形物を破碎して調製する不定形の固形物としてもよい。

25 プルラン高含有成形物の一つであるプルランフィルムの製造方法としては、例えば、特開昭54-13565号公報に記載されているように、加熱回転ドラムもしくはエンドレスベルト上にプルラン水溶液を流延し、水溶液の水分が蒸発して含水率が4乃至13%に達した時点で、加熱回転ドラムもしくはエンドレスベルトからフィルムを剥離する方法が採用できる。また、特開昭59-111817号公報に記

載されているように、耐熱性プラスチックフィルム上に流延した後、熱風の中を通過させて乾燥し、水溶液の水分が蒸発して含水率が一定の値に達した時点で加熱を止め、巻き取ることにより、連続してフィルムを製造する方法も採用できる。

5 プルラン高含有成形物用の原料水溶液中のプルラン濃度は、使用するプルランの分子量および他の添加物にもよるが、通常、無水物換算で5乃至85%の範囲、望ましくは、10乃至50%の範囲が好適である。プルランの濃度が低いと、成形する際に、基板として用いる合成プラスチックフィルム上を流れたり、加熱、乾燥に時間が掛かるとともに、多くのエネルギーが必要となる。濃度が高すぎると、使用するプルランが粉末の場合には溶解するのに時間がかかり、水溶液を高温にしても粘度が高くて成形時の操作性が悪くなる。

10 プルラン水溶液を調製するとき、及びプルラン水溶液を成形に供するときの液温は、通常、15乃至95°Cの範囲、望ましくは、50乃至80°Cの範囲が好適である。プルラン水溶液調製時の液温が低いとプルランの溶解に時間を要し、プルラン水溶液を成形に使用する時の液温が低いと粘度が高くなるとともに、乾燥効率も悪くなる。逆に液温が高すぎると作業時に危険を伴うだけでなく、プルラン水溶液に添加剤などを加える場合、添加剤によっては、変性が起こったり、蒸発飛散などの不都合を生じる場合がある。

15 α , α -トレハロースの含有量としては、主原料プルランに対して、無水物換算で、望ましくは0.1乃至90%の範囲、より望ましくは、0.5乃至60%の範囲が好適である。含有量が少ないと湿度変化に対する安定性を付与する効果が期待できなくなり、多すぎると成形物としての成形が難しくなり、又は、成形はできても、得られる成形物が非常に脆くなり、その取扱いも難しくなる。

プルラン高含有成形物の製造において、必要ならば、グリセリンや糖アルコールなど、公知の可塑剤を適量併用することも随意である。成形物がフィルムの場合には、これら可塑剤を併用することにより、ヒートシールし易くなり、袋状物などの製造も容易となる。

5 フィルムを製造する場合には、剥離剤として、例えば、乳化作用を持つ各種脂肪酸エステルなどの界面活性剤が用いられる。プルランフィルム調製時の剥離剤としてのショ糖脂肪酸エステルの添加量は、主原料であるプルランに対して、通常、10%以下の範囲、望ましくは、0.05%乃至5%の範囲が好適である。添加量が少なすぎると、
10 プルランフィルムの組成によっては、合成プラスチックフィルムや金属板などの保持基板からの剥離性が悪くなり、多すぎると出来るプルラン高含有成形物に濁りが発生して透明性が失われたり、乾燥途中に剥離を生じて、乾燥が困難となる。

α , α -トレハロースを含むプルラン高含有成形物の製造用水溶液を調製する場合に、 α , α -トレハロースと他の添加剤をそれぞれ単独で溶解することもできるが、前もって α , α -トレハロースを他の添加剤と混合したものを用いることも有利に採用できる

成形物中のプルラン含有量は、成形物を水又は熱水を用いて抽出し、抽出液中に含まれるプルランをプルラナーゼを用いて分解することにより、生成するマルトトリオース量を測定することで、求められる

化粧品、医薬品の用途としては、パック剤、口中剤、ハップ剤、各種薬剤の固体化基材、経皮・経粘膜吸収用薬剤投与基材、徐放性基材、包装材などがある。

25 以上述べてきたように、本発明を実施することにより、製造されたプルラン高含有成形物は、湿度変化に対する安定性に優れ、プルラン

高含有製品、又はそれを使用した二次加工製品を保存する場合も従来のようないかだな湿度管理が必要でなくなり、また、プルラン高含有成形物を使用して二次加工を行う際にも周囲の環境、特に湿度管理を厳格に行うための設備にあまり気を使わなくて済むようになり、作業性が格段に向上する。
5

以下、本発明のプルラン高含有成形物の一例として、湿度変化の影響を最も受けやすいプルランフィルムについて、実験により説明する
。

10 実験1 プルランフィルムを用いての実験

実験方法

実験を通じて、成形物の湿度変化に対する安定性および溶解性の評価は、次のようにして行った。

保湿性および吸湿性試験は、25℃にコントロールした恒温室内で行なった。保湿性および吸湿性試験は、RH 52.8%で放置し、平衡化したプルランフィルムの重量を基準重量とし、低湿度条件下または高湿度条件下で放置し、基準重量からの増減重量を測定し、放湿量（%）、吸湿量（%）を算出した。計算式は、 $\{(\text{基準重量} - \text{放置後重量}) / \text{基準重量}\} \times 100$ で、値がプラスの場合は放湿を表し、値がマイナスの場合は吸湿を表す。
15
20

試験には、塩化マグネシウム飽和水溶液で平衡化したRH 33.0%、硝酸マグネシウム飽和水溶液で平衡化したRH 52.8%、臭化カリウム飽和水溶液で平衡化したRH 80.7%の調湿デシケーターを用いた。デシケーター内の試験中の試料は、蓋なしのアルミ容器に入れて放置した。
25

プルランフィルムの保湿度とは、低湿度条件下で放置しても水分の放出（放湿量）が比較的少なく、プルランフィルムの外観形状の変化や乾燥によるひび割れなどの変化がなく、かつ、脆くならないことと定義した。保湿度を調べる方法は、予め、R H 52. 8 % の調湿デシケーター内で水分を平衡化したプルランフィルムを、R H 33. 0 % の調湿デシケーター内で48時間放置し、プルランフィルムが保有する水分を放出した量を、重量変化で経時的に測定するとともに、外観形状の変化などについても観察した。保湿度が「良」とは、R H 33. 0 % の低湿度の調湿デシケーター内に48時間放置後、水分の放出が比較的少なく、外観形状の変化、脆弱化に伴う弾性の変化が全く生じないか、又はほとんどない状態のものをいい、水分の放出が比較的多く、形状の変化、脆弱化に伴う弾性の低下が発生した場合は「否」とした。

弾性に関しては、フィルムを同じ方向に、180度曲げ伸ばしすることにより、ひび割れや破損が起きるかどうかを基準にして判断した。「弾性あり」とは、5回の折り曲げてもひび割れが起きないこととし、「壊れる」とは、1回折り曲げただけでも破損することとし、これらの中間を「壊れやすい」と評価した。

プルランフィルムの耐湿性は、高湿度条件下で放置しても水分の吸収（吸湿量）が比較的少ないか又は多少はあっても、プルランフィルムの外観形状の変化や表面の性状、更には、吸湿による付着、溶融などの変化が少ないと定義した。耐湿性を調べる方法は、予め、R H 52. 8 % の調湿デシケーター内で水分を平衡化したプルランフィルムを、R H 80. 7 % の高湿度の調湿デシケーター内で48時間放置し、プルランフィルムが水分を吸収した量を、重量変化で経時的に測定するとともに、外観形状の変化などについても観察した。耐湿性

が「良」とは、R H 80. 7 %の調湿デシケーター内に48時間放置後、水分の放出が比較的少なく、外観形状の変化やフィルム表面の変化、付着性が全く生じないか、又はほとんどない状態のものをいい、形状やフィルム表面に変化が生じ、付着性が発生した場合は「否」とした

5。

付着性とは、アルミ容器に試験用のサンプルを数枚重ねてR H 80. 7 %の調湿デシケーター内に入れ、48時間放置した後、デシケーターからアルミ容器を取り出して、フィルムの性状などを観察するとき、A. フィルムが溶融してフィルムの形状を留めず、アルミ容器に強固に付着している状態、B. フィルム同士が強く付着するとともに、容器にも強く付着している状態、C. フィルム同士、およびアルミ容器にも付着はあるがすぐ取れる状態、D. アルミ容器に付着はなくフィルム同士が少し付着している状態、E. 付着が見られない状態の5段階で判定した。

15 プルランフィルムの溶解性とは、R H 52. 8 %の調湿デシケーター内で水分を平衡化したプルランフィルムを、15mm幅の短冊型に切ったプルランフィルム断片を、ビーカーに入れた25℃のイオン交換水500mlに、先端部を約20mm浸して、プルランフィルムが水に溶解し、形状を保たなくなるまでに要する時間を求め、判定した
20 フィルムが溶解するまでに要する時間が、プルランと脂肪酸エステルのみを含む対照の標品と比較し、2倍以内であれば「良」と判定した

実験1-1 各種添加剤がプルランフィルムに与える影響

25 各種添加剤がプルランフィルムに与える影響を調べるために、表1

に示したプルランフィルムの原料水溶液組成に従って原料水溶液を調製し、以下の方法を用いてプルランフィルムを調製した。市販のプルラン粉末（商品名『プルランP I - 20』）80 g、脂肪酸エステル（ショ糖モノラウレート）0.1 gをイオン交換水272 gに加え、
5 加熱して完全に溶解した。次いで、この溶液を44 gずつ分取し、添加剤としてグリセリン、ソルビトール、スクロース、 α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）、マルチトール、又はイオン交換水をそれぞれ1.0 g加え、完全に溶解した後、減圧脱泡し、60 °Cの温水中で保存した。原料水溶液は、ヨシミツ精機株式会社製『YBA型
10 ベーカーアプリケーター』を用いて、合成プラスチックフィルム上に、幅150 mm、長さ500 mm、厚さ175 μ mで流延した。エアードライヤーを用いて均一に乾燥し、含水率が一定の値に達した時点で乾燥を止めた。乾燥終了後、基板の合成プラスチックフィルムを剥がし、得られた各種の試験用プルランフィルムはビニール袋に入れ、
15 封をして保存した。プルランフィルムの厚さは2.9 ± 2 μ mであった。

試験用に調製したフィルムの原料水溶液組成を表1に、得られたプルランフィルムを用いて保湿度試験、耐湿性試験、及び溶解性試験を行なった結果を表2に示した。

表 1

添加量	組成					
	10.0g	プルラン	プルラン	プルラン	プルラン	プルラン
0.01g	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル
1.0g	グリセリン	リビトール	スクロース	α,α-トレハロース	マルチトール	イオン交換水
34.0g	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水

脂肪酸エステル:ショ糖モノラウレート

表 2

添加剤	保湿性試験			耐湿性試験			溶解性試験	
	放湿量(%)	弾性	判定	吸湿量(%)	付着性	判定	溶解時間(秒)	判定
グリセリン	2.18	壊れやすい	否	13.67	B	否	2.02	良
リビトール	2.02	壊れやすい	否	11.76	C	否	2.95	良
スクロース	2.04	壊れやすい	否	9.55	D	否	2.62	良
α,α-トレハロース	1.78	彈性あり	良	9.40	E	良	2.49	良
マルチトール	1.79	彈性あり	良	10.66	C	否	2.32	良
添加剤なし(イオン交換水)	2.32	壊れる	否	7.92	E	良	1.90	-

表 2 の結果より、保湿性については、添加剤なしのフィルムは放湿

量が最も大きく、保湿度に劣っていた。これに対して、放湿量が少なく、保湿度の増強に効果があったと判断されたフィルムは、 α , α -トレハロースまたはマルチトールを添加したフィルムであった。これらフィルムは、RH 52.8%で平衡化し、RH 33.0%で48時間放置した後も、放湿量は少なく、外観形状の変化も全く見られず、弾性の劣化も見られなかった。グリセリン、ソルビトールまたはスクロースを添加したフィルム、及び添加剤なしのフィルムは放湿量が多く、乾燥して、一部のものは外観形状の変化も見られ、1回から5回の折り曲げで割れるなど、弾性の劣化が見られた。

耐湿性の低下が少ないと判断されたフィルムは、 α , α -トレハロース添加フィルムと添加剤なしのフィルムであった。これらのフィルムは、RH 52.8%で平衡化し、RH 80.7%で48時間放置した後も、吸湿量が少なく、外観形状の変化およびフィルム表面の変化は全く見られず、フィルム同士やアルミ容器への付着も見られなかった。スクロースの場合は、吸湿量は少なかったが、フィルム同士の付着が少なからず見られた。グリセリン、ソルビトール、及びマルチトールは吸湿量が多く、アルミ容器への付着も見られた。

これらの結果より、保湿度および耐湿性の両方に効果を発揮する添加剤は、 α , α -トレハロースのみであった。また、 α , α -トレハロース添加フィルムの溶解性は、他のものと比較して低下することもなく、得られたプルランフィルムは食品、化粧品、又は医薬品の原材料として使用できるものであった。

実験 1-2 α , α -トレハロース含有量がプルランフィルムの物性に及ぼす影響

α , α -トレハロース含有量がプルランフィルムの物性に及ぼす影響を調べるために、表3に示したプルランフィルムの原料水溶液の組成に従って、市販のプルラン粉末（商品名『プルランP I - 20』）、脂肪酸エステル（ショ糖モノラウレート）を80°Cに加温したイオン交換水に完全に溶解し、これに、 α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）を表3に示す各濃度となるように溶解して、原料水溶液を調製した。原料水溶液は減圧脱泡した後、ヨシミツ精機株式会社製YBA型ベーカーアプリケーターを使用し、合成プラスチックフィルム上に、幅15.0 mm、長さ700 mm、厚さ175 μ mで流延した。エアードライヤーを用いて均一に乾燥し、含水率が一定の値に達した時点で乾燥を止めた。乾燥終了後、基板の合成プラスチックフィルムを剥がし、得られた各種の試験用プルランフィルムはビニール袋に入れ、封をして保存した。プルランフィルムの厚さは29 ± 2 μ mであった。

試験用に調製したプルランフィルムの原料水溶液組成を表3に、得られたプルランフィルムを使用して保湿性試験、耐湿性試験及び溶解試験を行った結果を表4に示した。

表 3

原 料 名	試 驗 区							
	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6	T 7	T 8
	添 加 量 (g)							
プルラン	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	25.0	20.0	15.0
脂肪酸エステル	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.042	0.033	0.025
α, α -トレハロース	0	0.003	0.03	0.15	1.5	15.0	18.0	22.5
イオン交換水	70.0	70.0	69.9	69.8	68.5	60.0	62.0	62.5
プルランに対する α, α -トレハロースの含有量(%)	0	0.01	0.1	0.5	5.0	60.0	90.0	150.0

表 4

試験項目	試 驗 区							
	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6	T 7	T 8
保 湿 性	否	否	良	良	良	良	良	—
耐 湿 性	良	良	良	良	良	良	良	—
溶 解 性	良	良	良	良	良	良	良	—
彈 性	弹性あり	弹性あり	弹性あり	弹性あり	弹性あり	弹性あり	壊れやすい	—

5

— : 成形できなく試験せず

表4の結果より、 α, α -トレハロースの含有量が90%に増えると、保湿性、耐湿性、溶解性は良いものの、得られるフィルムはやや脆弱となり、低湿度下で保存した後の弾性が低下し、折り曲げに対して割れやすくなつた。 α, α -トレハロースの含有量が150%では、乾燥時にひび割れを生じて、うまく膜に成形できなかつた。このことから、プルラン高含有物への α, α -トレハロースの含有量としては0.1乃至90%の範囲、より望ましくは0.5乃至60%の範囲

は0.1乃至90%の範囲、より望ましくは0.5乃至60%の範囲が好適であることが判明した。

以下に、実施例を具体的に挙げて本発明を更にさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

5

実施例 1

市販のプルラン（商品名『プルランPI-20』）250重量部、界面活性剤（ショ糖モノラウレート）0.5重量部、及び α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）52.5重量部に対して、イオン交換水700重量部の割合で混合し、溶解してフィルム原料水溶液を調製し、減圧脱泡した。この溶液を合成プラスチックフィルム上に連続して流延し、70℃の熱風中を通過させて乾燥し、厚さ30μmのプルランフィルムを調製した。本フィルムは湿度変化に対する安定性に優れ、透明で光沢があり、水可溶性を有しており、可食性、水溶性の食品包材やフィルム間に各種物質を挟み込んだ積層成形物など二次加工用の原材料として有利に利用できる。

実施例 2

市販のプルラン（商品名『プルランPI-20』）200重量部、 α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）40重量部、クエン酸を2重量部、L-メントール0.05重量部、サイクロデキストリンを5重量部、食用緑色色素0.05重量部、及び界面活性剤（ショ糖モノラウレート）0.5重量部に対して、イオン交換水750重量部の割合で混合し、溶解してフィルム原料水溶液を調製し、減圧脱泡した。この溶液を合成プラスチックフィルム上に連続して流延し、60

℃の熱風中を通過させて乾燥し、厚さ 50 μm のプルランフィルムを調製した。本フィルムは湿度変化に対する安定性に優れ、透明で光沢があり、特有の香りと色を保持し、水可溶性を有し、食品や二次加工用の原材料として有利に利用できる。

5

実施例 3

市販のプルラン（商品名『プルラン P F - 2 0』）250 重量部、寒天を 50 重量部、グリセリン 3 重量部、界面活性剤（ショ糖モノラウレート）1 重量部、 α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）

10 125 重量部、及び粉末ワサビ 1 重量部の合計 430 重量部に対して、イオン交換水 570 重量部の割合で混合し、溶解してフィルム原料水溶液を調製し、減圧脱泡した。この溶液を合成プラスチックフィルム上に連続して流延し、60 ℃の熱風中を通過させて乾燥し、厚さ 50 μm のプルランフィルムを調製した。本フィルムは湿度変化に対する安定性に優れ、半透明で光沢があり、水可溶性を持っているとともに、ワサビの香りを保持していることから、二次加工用の原材料として有利に利用できる。更に、本品を低速で破碎器にかけ、断片状に加工すれば、易溶性の食品原料として、キャンディー、菓子などに利用することもできる。

20

実施例 4

市販のプルラン（商品名『プルラン P F - 2 0』）200 重量部、カラギーナン 5 重量部、 α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）50 重量部、茶抽出ポリフェノール（商品名『ポリフェノン』）1 重量部、レモンフレーバー 0.05 重量部、デカナール 0.05 重量

部、食用黄色色素 0.05 重量部、及び界面活性剤（ショ糖モノラウレート）0.2 重量部に対して、イオン交換水 750 重量部の割合で混合し、溶解してフィルム原料水溶液を調製し、減圧脱泡した。この溶液を合成プラスチックフィルム上に連続して流延し、50℃の熱風中を通過させて乾燥し、厚さ 30 μm のプルランフィルムを調製した。本フィルムは湿度変化に対する安定性に優れ、透明で光沢があり、水可溶性を有し、食品や二次加工用の原材料として有利に利用できる。

10 実施例 5

市販のプルラン（商品名『プルラン P I - 20』）200 重量部、市販のゼラチン（新田ゼラチン（株）製造 商品名『A-300』）100 重量部、 α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）を 30 重量部、及び界面活性剤（ショ糖モノラウレート）0.1 重量部に対して、イオン交換水 670 重量部の割合で混合し、溶解してシート原料水溶液を調製し、減圧脱泡した。この溶液をコロナ放電処理した合成プラスチックフィルム上に連続して流延し、70℃の熱風中を通過させて乾燥し、厚さ 100 μm のプルランシートを調製した。本シートは湿度変化に対する安定性に優れ、半透明で光沢があり、水可溶性を有し、二次加工用の原材料として有利に利用できる。

実施例 6

市販のプルラン（商品名『プルラン P I - 20』）200 重量部、アルギン酸ソーダ 5 重量部、 α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）30 重量部、ミルクカゼイン 30 重量部、沖アミ微粉末 5 重量

部、蛹微粉末 5 重量部、市販の液状集魚材 10 重量部、イカ肝油 1 重量部、及び界面活性剤（ショ糖モノラウレート）1 重量部に対して、イオン交換水 710 重量部に添加し、混合し、溶解してシート原料水溶液を調製し、これを減圧脱泡した。この溶液を合成プラスチックフィルム上に連続して流延し、50℃の熱風中を通して乾燥し、厚さ 50 μm のプルランシートを調製した。本シートは湿度変化に対する安定性に優れ、水可溶性を有していることから、このフィルムをそのまま、又はこれを低速で破碎器にかけ、断片状に加工することにより、易溶性の魚類、昆虫などの動物誘引剤として有利に利用できる。

10

実施例 7

市販のプルラン（商品名『プルラン P F - 20』）150 重量部、市販のヒドロキシエチル澱粉 25 重量部、 α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）125 重量部、塩化リゾチウム 0.1 重量部、ヒノキチオール 0.001 重量部、及び界面活性剤（ショ糖モノラウレート）0.2 重量部を、イオン交換水 700 重量部に添加し、混合し溶解してフィルム原料水溶液を調製し、減圧脱泡した。この溶液を合成プラスチックフィルム上に連続して流延し、50℃の熱風中を通して乾燥し、厚さ 100 μm のプルランシートを調製した。本シートは湿度変化に対する安定性に優れ、水可溶性を有するとともに、リゾチウムの活性を保持していた。このシートをそのまま、又はこれを低速で破碎器にかけ、断片状に加工することにより、易溶性の殺菌剤などとして利用できる。

25 実施例 8

市販のプルラン（商品名『プルラン P I - 20』）200重量部、
α, α-トレハロース（登録商標『トレハ』）30重量部、カルボキシメチールセルロース20重量部、L-アスコルビン酸2-グルコシド
5重量部、感光素401号0.1重量部、α-グルコシルルチン2重量部、1, 2-ペンタンジオール4重量部、N-ヤシ油脂肪酸アシル
-L-グルタミン酸ナトリウム1.5重量部、水酸化カリウム1重量部、エドト酸三ナトリウム0.2重量部、クエン酸三ナトリウム0.
2重量部、及びクエン酸0.1重量部を、イオン交換水730重量部
に添加し、混合し、溶解してフィルム原料水溶液を調製し、起泡した
10。この溶液を合成プラスチックフィルム上に連続して流延し、50℃
の熱風中を通して乾燥し、厚さ100μmのプルランシートを調製した。
本シートは湿度変化に対する安定性に優れ、不透明で水可溶性を
保持していた。このシートは化粧用パックの加工原材料などとして有
利に利用できる。

15

実施例9

市販のプルラン（商品名『プルラン P F - 20』）150重量部、
カラギーナン（商品名『SW重量部-J』）1重量部、塩化アンモニウム2重量部、及び保湿性改良材としてα, α-トレハロース（登録
20商標『トレハ』）42.5重量部を、イオン交換水800重量部に溶
解して原料水溶液を調製し、減圧脱泡した。この溶液を50℃に保温
し、カプセル形成用ピンの先端を溶液中に入れた後、取り出し、乾燥
してカプセルを調製した。本カプセルは、湿度変化に対する安定性に
優れ、透明で光沢があり、水溶解性を有していることから、食品、医
25薬品の充填容器として有利に利用できる。

実施例 10

市販のプルラン（商品名『プルラン P I - 20』）200重量部、界面活性剤（ショ糖モノラウレート）0.5重量部、 α , α -トレハロース（登録商標『トレハ』）10重量部、及びグリセリン10重量部を、イオン交換水780重量部に添加し、混合し、溶解してフィルム原料水溶液を調製し、減圧脱泡した。この溶液を合成プラスチックフィルム上に連続して流延し、70℃の熱風中を通過させて乾燥し、厚さ30μmのプルランフィルムを調製した。本フィルムは湿度変化に対する安定性に優れており、ヒートシール可能で、透明で光沢があり、水可溶性を有し、可食性、水溶性の包材やフィルム間に各種物質を挟み込んだ積層成形物など二次加工用の原材料として有利に利用できる。

産業上の利用可能性

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、プルラン高含有成形物を製造するときの原料水溶液に主原料であるプルランとともに α , α -トレハロースを所定の割合で加えることにより、湿度変化に対する安定性に優れたプルラン高含有成形物を容易かつ安価に製造することができ、更に、製品の取扱いが容易となり、プルラン高含有成形物としての用途を拡大するものである。

本発明のプルラン高含有成形物は、湿度変化に対する安定性に優れていることから、プルラン高含有成形物自体の保存安定性が優れているとともに、斯かるプルラン高含有成形物を用いて二次加工するに際しての取扱い性が良好であり、しかも得られる製品の保存安定性なども改善でき、食品、化粧品、医薬品などの各種用途に有利に利用でき

る。

このように、本発明が斯界に与える意義は極めて大きい。

請 求 の 範 囲

1. プルランとともに、 α 、 α -トレハロースを含有することを特徴とするプルラン高含有成形物。
5. 2. プルランを、無水物換算で 30 w/w % 以上含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のプルラン高含有成形物。
3. プルランに対して、 α 、 α -トレハロースを無水物換算で 0.1 乃至 90 w/w % 含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項または第 2 項記載のプルラン高含有成形物。
10. 4. α 、 α -トレハロース以外に、高分子物質、機能性物質、調味料、香辛料、着色料、着香料、乳化剤、及び可塑剤から選ばれる 1 種又は 2 種以上の物質を含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 3 項のいずれかに記載のプルラン高含有成形物。
15. 5. 分子物質が、プルラン水溶液に相溶性を持つ高分子物質であることを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載のプルラン高含有成形物。
6. プルラン高含有成形物が、湿度変化に対する安定性に優れていることを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載のプルラン高含有成形物。
20. 7. プルラン高含有成形物が、フィルム、シート又はカプセルであることを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 6 項のいずれかに記載のプルラン高含有成形物。
8. 食品、化粧品又は医薬品である請求の範囲第 1 項乃至第 7 項の

いずれかに記載のプルラン高含有成形物。

9. プルランとともに、 α 、 α -トレハロースを含有する水溶液を調製し、これを成形するか又は加熱乾燥して成形することを特徴とするプルラン高含有成形物の製造方法。

5 10. プルラン高含有成形物が、請求の範囲第1項乃至第7項のいずれかに記載のプルラン高含有成形物である請求の範囲第9項記載の製造方法。

11. プルランに対して α 、 α -トレハロースを、無水物換算で90 w/w%未満含有させることを特徴とする請求の範囲第9項又は第10項記載のプルラン高含有成形物の製造方法。

12. プルランを、無水物換算で30 w/w%以上含有させることを特徴とする請求の範囲第9項、第10項又は第11項記載のプルラン高含有成形物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L5/00, A23L1/00, A61K7/00, A61K47/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L5/00, A23L1/00, A61K7/00, A61K47/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-179045 A (Osaka Kagaku Gokin Kabushiki Kaisha), 07 July, 1998 (07.07.98), Claims; Par. Nos. [0006], [0010] (Family: none)	1-12
X	JP 11-302448 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Claims; Par. Nos. [0013] to [0014] (Family: none)	1-12
X	JP 8-41218 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims; Par. Nos. [0019], [0023] (Family: none)	1-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2002 (01.08.02)Date of mailing of the international search report
13 August, 2002 (13.08.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04165

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-48765 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Arts Mint), 20 February, 2001 (20.02.01), Claims (Family: none)	1-6, 9-12
Y	JP 2000-342193 A (Nichiden Kagaku Kabushiki Kaisha), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims; Par. Nos. [0007] to [0008] (Family: none)	1-12
Y	JP 2000-159788 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims; Par. No. [0006] (Family: none)	1-12
P, X	JP 2002-53674 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims; Par. No. [0020] (Family: none)	1-12
P, X	JP 2002-53727 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-12
P, X	JP 2001-316237 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Arts Mint), 13 November, 2002 (13.11.01), Claims (Family: none)	1-6, 9-12
P, Y	JP 2002-69089 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	1-12
A	US 4623394 A1 (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 18 November, 1986 (18.11.86), Claims & GB 8509338 A0 & GB 2162528 A & FR 2562899 A & JP 60-219238 A	1-12
A	US 4186024 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 January, 1980 (29.01.80), Claims & DE 2627121 A & FR 2314933 A & JP 51-151745 A	1-12
P, A	JP 2002-28473 A (Ogawa & Co., Ltd.), 29 January, 2002 (29.01.02), Claims (Family: none)	1-12
E, A	JP 2002-176933 A (Kenji YOKOI et al.), 25 June, 2002 (25.06.02), Claims (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C08L5/00, A23L1/00, A61K7/00, A61K47/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C08L5/00, A23L1/00, A61K7/00, A61K47/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-179045 A (大阪化学合金株式会社) 1998.07.07, 特許請求の範囲、段落【0006】及び 【0010】(ファミリーなし)	1-12
X	JP 11-302448 A (旭化成工業株式会社) 1999.11.02, 特許請求の範囲及び段落【0013】- 【0014】(ファミリーなし)	1-12
X	JP 8-41218 A (吳羽化学工業株式会社) 1996.02.13, 特許請求の範囲、段落【0019】及び	1-12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.08.02

国際調査報告の発送日

13.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小野寺務



4J 8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	【0023】 (ファミリーなし)	
X	JP 2001-48765 A (株式会社林原美術ミント) 2001.02.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6, 9-12
Y	JP 2000-342193 A (日濃化學株式会社) 2000.12.12, 特許請求の範囲及び段落【0007】- 【0008】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2000-159788 A (株式会社林原生物化学研究所) 2000.06.13, 特許請求の範囲及び段落【0006】 (ファミリーなし)	1-12
P, X	JP 2002-53674 A (株式会社クラレ) 2002.02.19, 特許請求の範囲及び段落【0020】 (ファミリーなし)	1-12
P, X	JP 2002-53727 A (株式会社クラレ) 2002.02.19, 特許請求の範囲及び段落【0016】 (ファミリーなし)	1-12
P, X	JP 2001-316237 A (株式会社林原美術ミント) 2001.11.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6, 9-12
P, Y	JP 2002-69089 A (株式会社林原生物化学研究所) 2002.03.08, 特許請求の範囲及び段落【0005】 (ファミリーなし)	1-12
A	US 4623394 A1 (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo) 1986.11.18, C1 a i m s &GB 8509338 A0 &GB 2162528 A &FR 2562899 A &JP 60-219238 A	1-12
A	US 4186024 A1 (Sumitomo Chemical Company, Limited) 1980.01.29, C1 a i m s &DE 2627121 A &FR 2314933 A &JP 51-151745 A	1-12
P, A	JP 2002-28473 A (小川香料株式会社) 2002.01.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
E, A	JP 2002-176933 A (横井 鍵二 外1名) 2002.06.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12